

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ УРАНА НА ТВЁРДОМ И ЖИДКИХ КАТОДАХ

Стрепетов К. Е., Мальцев Д. С.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

kirill_strepetov@mail.ru

Аннотация. Потенциалы выделения урана в расплавах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ определяли на твёрдом и жидких катодах при температурном диапазоне $400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве твёрдого катода использовали металлический вольфрам, легкоплавкий Ga, Zn, а также эвтектический сплав на основе Ga–Zn, были выбраны в качестве жидких катодов.

Ключевые слова: уран, хлоридный расплав, электродные процессы, циклическая вольтамперометрия, электродный потенциал, дифференциально–импульсная вольтамперометрия

THE PROCESSED OF URANIUM IN SOLID AND LIQUID CATHODES

Strepetov K.E., Maltsev D.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

kirill_strepetov@mail.ru

Abstract. Uranium deposition potentials in melts based on the eutectic mixture $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ were determined on solid and liquid cathodes at a temperature range of $400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. As a solid cathode, metal tungsten, fusible Ga, Zn, as well as eutectic alloy based on Ga–Zn, were chosen as liquid cathodes.

Key words: uranium, chloride melt, electrode processes, cyclic voltammetry, electrode potential, differential pulse voltammetry.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива для реакторов на быстрых нейтронах может быть организована с использованием высокотемпературных пирохимических методов. Таким методам присуща высокая избирательность, дающая возможность реализации комплексного подхода, позволяющего извлекать ценные радионуклиды деления и трансплутониевые элементы с целью их технического применения.

Важным этапом пирохимической переработки ОЯТ является электрохимическое осаждение и электрохимическое отделение урана от

продуктов деления [1]. В качестве перспективных рабочих сред для селективного извлечения продуктов деления рассматриваются жидкие металлы. В литературе имеется значительный объем данных о свойствах компонентов ОЯТ в жидкометаллических системах, а именно с легкоплавкими металлами, а именно Bi, Ga, Cd и др. [2–4].

В настоящей работе с использованием методов циклической вольтамперометрии и дифференциальной импульсной вольтамперометрии исследованы электрохимические процессы, протекающие в расплавах на основе эвтектики $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, содержащей хлориды урана. Получены потенциалы осаждения урана в интервале температур $400-800\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве твердого катода использовался вольфрам, в качестве жидких катодов—отдельные легкоплавкие металлы (Ga и Zn) и жидкие сплавы на основе смесей Ga–Zn.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЫ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА НА ТВЁРДОМ КАТОДЕ

Циклическая вольтамперограмма (CV) чистого расплава LiCl-KCl представлена рисунке 1. CV имеет катодный пик (Red1) при $-2,5$ В, связанный с восстановлением щелочного металла, и обратный ему анодный пик (Ox1), связанный с растворением щелочного металла. Анодные пики в области положительных значений потенциалов связаны с анодным растворением вольфрамового рабочего электрода и выделением хлора (также взаимодействующего с вольфрамом и приводящим к образованию хлоридов вольфрама). Ответные катодные пики около 0 В обусловлены восстановлением ионов вольфрама, перешедших в расплав.

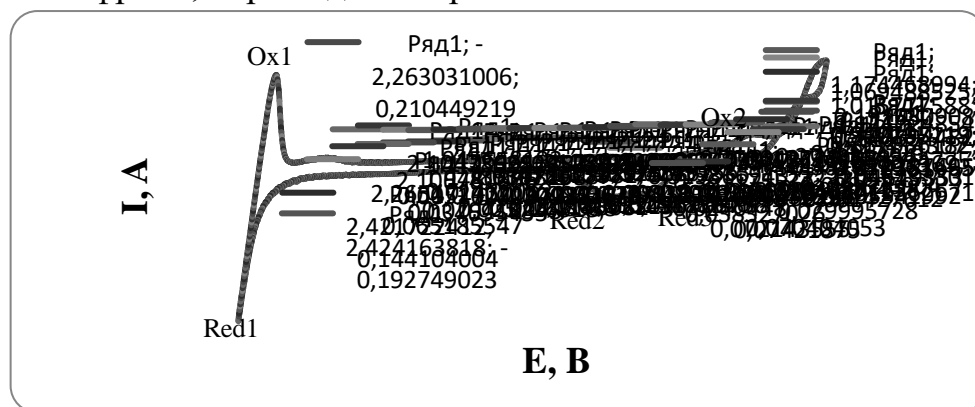


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма, измеренная в расплаве LiCl–KCl, РЭ – W, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве (3LiCl-2KCl)–UCl₃ на вольфрамовом рабочем электроде при температуре 550°C, представлена на рисунке 2. Катодный пик (Red1) связан с восстановлением урана (III) до урана

(0), а соответствующий ему анодный пик (Ox1) с электрохимическим растворением восстановленного урана.



Рисунок 2 – Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, РЭ – W, $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость поляризации 200 мВ/с

ПОТЕНЦИАЛЫ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА НА ЖИДКОМ КАТОДЕ

После завершения измерений на вольфрамовом рабочем электроде, он был заменен жидким металлическим катодом для исследования возможных различий между потенциалами выделения на твёрдом и жидком катоде. Типичные циклические вольтамперограммы, снятые на жидких катодах Ga, Zn и Ga–Zn представлены на рисунке 3.

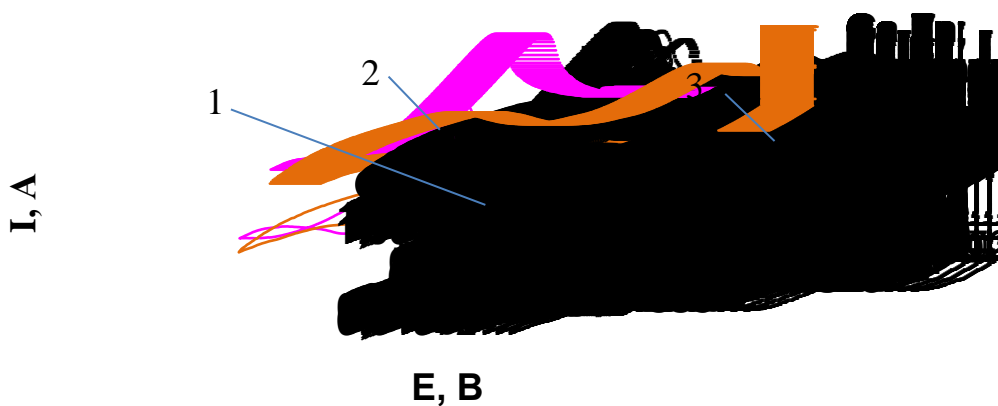


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, РЭ – Ga (1), Zn(2), Ga–Zn(3), $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость поляризации 200 мВ/с

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал восстановления урана на жидком катоде галлия был более положительным, чем на Zn. Согласно полученным результатам потенциал восстановления урана на твёрдом вольфрамовом и жидком Zn были одинаковыми. Потенциалы

восстановления урана на катодах на основе жидких сплавов были близки к потенциалам выделения на галлии.

На рисунке 4 представлена дифференциально импульсная вольтамперограмма для UCl_3 в эвтектическом расплаве $3LiCl-2KCl$, снятая на галлиевом жидком катоде при $550\text{ }^{\circ}C$. Полученная вольтамперограмма имеет пики восстановления, хорошо согласующиеся с результатами циклической вольтамперометрии.

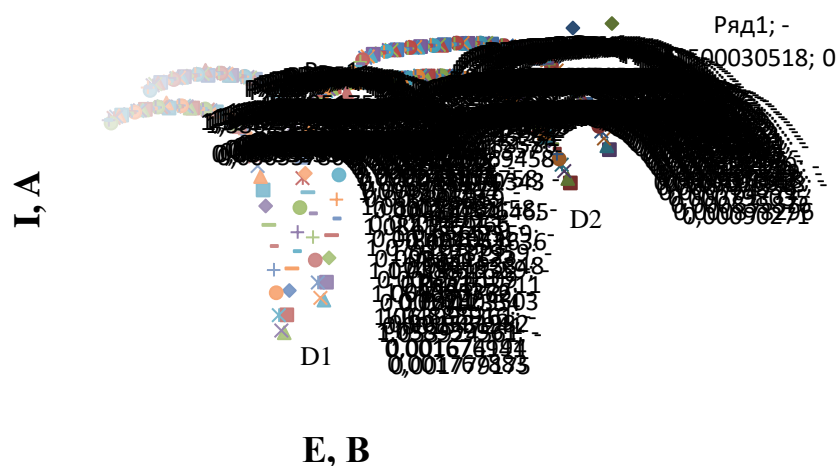


Рисунок 4 – Дифференциально импульсная вольтамперограмма, снятая в расплаве $3LiCl-2KCl$, РЭ – Ga, $T=550\text{ }^{\circ}C$, скорость поляризации 200 мВ/с

Пик восстановления D2 на вольтамперограмме при $-0,5\text{ В}$ является результатом образования интерметаллида на поверхности жидкого галлиевого катода. Аналогичный пик, обусловленный образованием интерметаллического соединения, наблюдался на вольтамперограмме, снятой на катоде Zn. Из анализа дифференциально импульсных вольтамперограмм, потенциал восстановления урана составил $-1,05\text{ В}$ для Ga и $-1,45\text{ В}$ для Zn.

ВЫВОДЫ

Исследованы электрохимические свойства урана в эвтектической смеси расплава $3LiCl-2KCl$. Определены потенциалы выделения металлического урана на твёрдом (W) и жидкометаллических (Ga, Zn, Ga-Zn) электродах. Наиболее положительные потенциалы выделения урана наблюдались на Ga, наиболее отрицательные на W.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Н. Lee, G. I. Park, К. Н. Kang, J. M. Hur, J. G. Kim, D. Н. Ahn, Y. Z. Cho and E. Н. Kim, Nucl. Eng. Technol. 43(4), 317–328 (2011).

2. K. Liu, H.-B. Tang, J.- W. Pang, Y.-L. Liu, Y.-X. Feng, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, Electrochemical Properties of Uranium on the Liquid Gallium Electrode in LiCl-KCl Eutectic, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016).
3. V. Smolenski, A. Novoselova, P. Mushnikov, A. Osipenki, Study of the electrochemical behavior of U(III) ions on liquid Cd electrode and preparation of the U-Cd intermetallic compound in fused 3LiCl-2KCl eutectic, *J Radioanal Nucl Chem* (2016).
4. D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, E.V. Raguzina, K.E. Strepetov, A.A. Kozlova, and M.N. Soldatova, Electrochemical Properties of Uranium and Zirconium on Solid and Liquid Electrodes in 3LiCl–2KCl Based Melts, *ECS Transactions*, 86 (14) 55-67 (2018).